

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-064545

(43)Date of publication of application : 07.03.1997

(51)Int.Cl.

H05K 3/46
C08G 59/40
H05K 1/03
// B32B 15/08

(21)Application number : 07-240495

(71)Applicant : TAIYO INK MFG LTD

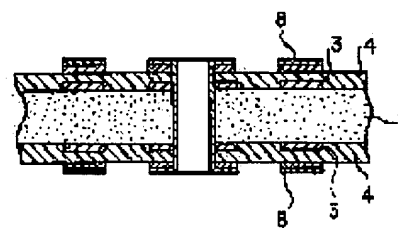
(22)Date of filing : 28.08.1995

(72)Inventor : INAGAKI SHOJI
TAKEHARA EIJI

(54) INSULATING RESIN COMPOSITION FOR COPPER FOIL LAMINATE SYSTEM BUILD-UP AND PRODUCTION OF MULTILAYERED PRINTED WIRING BOARD EMPLOYING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a multilayered printed wiring board comprising an insulating resin layer of uniform thickness and



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-64545

(43) 公開日 平成9年(1997)3月7日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/46			H 0 5 K 3/46	T B
C 0 8 G 59/40	N K E		C 0 8 G 59/40	N K E
H 0 5 K 1/03	6 1 0	7511-4E	H 0 5 K 1/03	6 1 0 L 6 1 0 J
		7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-240495

(22) 出願日 平成7年(1995)8月28日

(71) 出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(72) 発明者 船堀 昇司

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太

陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72) 発明者 竹原 栄治

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太

陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

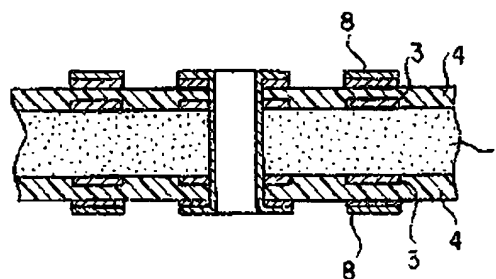
(74) 代理人 弁理士 ▲吉▼田 繁喜

(54) 【発明の名称】 銅箔ラミネート方式ビルドアップ用絶縁樹脂組成物とこれを用いた多層プリント配線板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い層間密着強度を有すると共に均一な膜厚の絶縁樹脂層を有する多層プリント配線板を簡単な積層工程で低コストで製造する。

【解決手段】 両面プリント配線板の全面に絶縁樹脂組成物4を導体パターンを覆うように塗布すると共にUV照射する。その後、加熱・加圧ローラーにて接着面が予め組化された銅箔を連続的に貼り合わせて積層し、さらに絶縁樹脂組成物4を加熱硬化させた後、得られた多層積層板の外層銅箔に導体パターン8を形成させる。この際、絶縁樹脂組成物として、(A)少なくとも1種の軟化点110℃以下のエポキシ樹脂と、(B)不飽和二重結合を有するモノマー又はオリゴマーと、(C)エポキシ樹脂硬化剤と、(D)光重合開始剤を必須成分として含有する組成物を用いる。



(2)

特開平9-64545

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 少なくとも1種の軟化点110℃以下のエポキシ樹脂と、(B) 不飽和二重結合を有するモノマー又はオリゴマーと、(C) エポキシ樹脂硬化剤と、(D) 光重合開始剤を必須成分として含有することを特徴とする銅箔ラミネート方式ビルドアップ用絶縁樹脂組成物。

【請求項2】 前記(A) 少なくとも1種の軟化点110℃以下のエポキシ樹脂を、絶縁樹脂組成物中20重量%以上含有することを特徴とする請求項1に記載の銅箔ラミネート方式ビルドアップ用絶縁樹脂組成物。

【請求項3】 前記(B) 不飽和二重結合を有するモノマー又はオリゴマーを、絶縁樹脂組成物中60重量%以下含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の銅箔ラミネート方式ビルドアップ用絶縁樹脂組成物。

【請求項4】 さらに(E) ゴム微粒子を含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の銅箔ラミネート方式ビルドアップ用絶縁樹脂組成物。

【請求項5】 少なくとも第1層の導体パターンと絶縁基板からなるプリント配線板を内層板として、導体パターンを形成した絶縁基板の全面に導体パターンを覆うように請求項1乃至4のいずれか一項に記載の絶縁樹脂組成物を塗布すると共に紫外線照射し、その後に銅箔を加熱・加圧ローラーにて貼り合わせるにより積層し、さらに上記絶縁樹脂組成物を加熱硬化させた後、得られた多層積層板の外層銅箔をエッチングして導体パターンを形成させることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項6】 請求項5に記載の方法により製造された多層プリント配線板の外層の導体パターンの面に対し、請求項5に記載の積層方法を繰り返すことにより層数を重ねて積層することを特徴とする請求項5に記載の多層プリント配線板の製造方法。

【請求項7】 加熱・加圧ローラーにて貼り合わせる銅箔として、予め接着面を粗化し及び/又は接着剤を塗布した銅箔を用い積層することを特徴とする請求項5又は6に記載の多層プリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銅箔ラミネート方式ビルドアップ用絶縁樹脂組成物及びこれを用いた多層プリント配線板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の多層プリント配線板の積層工程は、レイアップ（重ね合わせ）と多層成形プレスとからなり、レイアップ工程では導体パターンを形成した内層板の面に、ガラスクロスなどの基材に樹脂ワニスを含浸させて乾燥処理した半硬化状態のシート状プリプレグを重ね、さらに銅箔あるいは外層用銅箔積層板等を順に積み重ねていく方法が採用されている。多層成形プレス工

程は、レイアップされた材料を、積層プレス装置、真空積層プレス装置あるいはオートクレープ等の装置にて加熱・加圧することにより多層化成形を行うものである。

【0003】積層法にはマスマミネーション法とビンラミネーション法とがあり、積層の組み合わせにおいて、図10に示すように、一般に、絶縁基板21の両面に導体パターン22を有する内層板Aが1枚のときは、成形時に位置合わせの必要がないのでマスマミネーション法（一般に4層板以下に採用される）が採用され、導体パターン22を形成した内層板Aにプリプレグ23と銅箔24を重ねて積層成形することが行われる。また、図11に示すように導体パターン22を有する2枚以上の内層板A、Bを積層するときは、ビンラミネーション法（一般に5層板以上に採用される）が採用され、積み重ねられる内層板A、B、プリプレグ23、及び銅箔24に予め位置合わせ用の基準穴26を加工しておき、基準穴26に位置決めピン25を通して図示しない積層治具にセットして積層成形することが行われる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、レイアップ工程は最終製品の板厚・サイズにより積み重ねるプリプレグ23の枚数、種類、サイズ等を変えて行わなければならないため、多くの人手と時間を必要とする。ビンラミネーション法では位置決めピン25による位置合わせを行うことから、内層板A、B、銅箔24、プリプレグ23、図示しない離型フィルム、金型プレート等には、予め四隅に又は中央に基準穴26をあけておく必要がある。またレイアップ工程では、銅箔のしわや傷等の欠陥の発生による歩留りの低下などの問題がある。

【0005】さらに多層成形プレス工程では、レイアップされた材料をプレス装置、真空積層プレス装置あるいはオートクレープ装置等で加熱・加圧することにより積層したプリプレグ中の半硬化状態の樹脂を溶融、液化させ、さらにゲル化させて樹脂で導体パターンを包み込ませ、導体パターンの間隙を満たした状態にして硬化させる。この工程は、昇温・加圧（低圧にて）、加熱、加圧、冷却、減圧開放のサイクルからなり、一般的なガラスエポキシの多層成形条件では、1サイクルの工程を終了するのに2時間30分から3時間程度の時間を要してしまう。また、使用する装置は真空積層プレス装置あるいはオートクレープ等であることから高価で大掛かりな設備になるという問題がある。

【0006】従って、本発明の目的は、前記したような従来の技術の問題点を解消し得、簡単な積層工程でかつ低コストで短時間に多層プリント配線板を製造し得る方法、より具体的には、導体パターンを形成した絶縁基板の表面に絶縁樹脂組成物の被膜を形成し、その上に銅箔を加熱・加圧ローラーにて貼り合わせるにより積層する銅箔ラミネート方式の多層プリント配線板の製造方法、並びに該方式によって高い層間密着強度を有すると

(3)

特開平9-64545

3

共に均一な膜厚の絶縁樹脂層を有する多層プリント配線板を短時間に生産性よく製造可能とする絶縁樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明によれば、(A)少なくとも1種の軟化点110℃以下のエポキシ樹脂と、(B)不飽和二重結合を有するモノマー又はオリゴマーと、(C)エポキシ樹脂硬化剤と、(D)光重合開始剤を必須成分として含有することを特徴とする銅箔ラミネート方式ビルドアップ用絶縁樹脂組成物が提供される。より好適な態様においては、前記(A)少なくとも1種の軟化点110℃以下のエポキシ樹脂を、絶縁樹脂組成物中20重量%以上含有し、前記(B)不飽和二重結合を有するモノマー又はオリゴマーを、絶縁樹脂組成物中60重量%以下の割合で用いる。さらに本発明の絶縁樹脂組成物は、前記各成分(A)～(D)に加えてさらに(E)ゴム微粒子を含有することができる。

【0008】さらに本発明によれば、少なくとも第1層の導体パターンと絶縁基板からなるプリント配線板を内層板として、導体パターンを形成した絶縁基板の全面に導体パターンを覆うように前記本発明の絶縁樹脂組成物を塗布すると共に紫外線照射（以下、UV照射と略称する）し、その後に銅箔を加熱・加圧ローラーにて貼り合わせるにより積層し、さらに上記絶縁樹脂層を加熱硬化させた後、得られた多層積層板の外層銅箔をエッチングして導体パターンを形成させることを特徴とする多層プリント配線板の製造方法が提供される。さらに多層のプリント配線板を製造する場合、上記方法により製造された多層プリント配線板の外層の導体パターンの面に対して、上記積層方法を繰り返すことにより層数を重ねて積層することができる。なお、加熱・加圧ローラーにて貼り合わせる銅箔としては、予め接着面を粗化し及び／又は接着剤を塗布した銅箔を用い積層することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】前記したように、本発明の多層プリント配線板の製造方法は、少なくとも第1層の導体パターンと絶縁基板からなるプリント配線板を内層板として、導体パターンを形成した絶縁基板の全面に導体パターンを覆うように絶縁樹脂組成物を塗布すると共にUV照射し、その後に銅箔を加熱・加圧ローラーにて貼り合わせるにより積層することを特徴としており、上記絶縁樹脂組成物はラミネートする銅箔の接着剤として機能すると共に、製造された多層プリント配線板の絶縁樹脂層となる。このような本発明の多層プリント配線板の製造方法においては、絶縁樹脂組成物を塗布した内層板はローラー等の搬送手段によって銅箔ラミネート工程へ移送されるので、塗布された絶縁樹脂組成物は、UV照射によって半硬化状態、即ち不飽和二重結合を有するモノ

4

マー又はオリゴマーは反応しているが、エポキシ樹脂は未反応の状態にできると共に、その後の加熱・加圧ローラーによる加熱によって軟化し、銅箔に対する十分な密着力は得られるが、流動せずに一定の膜厚を確保できるような絶縁樹脂組成物であることが望まれる。

【0010】本発明者らは、上記のような要求を満たす絶縁樹脂組成物について鋭意研究を行った結果、(A)少なくとも1種の軟化点110℃以下のエポキシ樹脂と、(B)不飽和二重結合を有するモノマー又はオリゴマーと、(C)エポキシ樹脂硬化剤と、(D)光重合開始剤を必須成分として含有する絶縁樹脂組成物を用いることにより、ラミネートする銅箔の強固な密着力と均一な膜厚の絶縁樹脂層を確保できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明の絶縁樹脂組成物は、エポキシ樹脂と不飽和二重結合を有するモノマー又はオリゴマーとを組み合わせるにより、UV照射で不飽和二重結合を有するモノマー又はオリゴマーを反応させ半硬化状態にし、同時点で未反応のエポキシ樹脂を加熱・加圧ローラーによる加熱によって軟化し銅箔に密着させ、後加熱させることにより本硬化することを特徴としている。

【0011】絶縁樹脂組成物に使用するエポキシ樹脂に、軟化点110℃以下のエポキシ樹脂を全く使用しなかった場合、銅箔をラミネートする際に80～150℃のロール温度、0.5～3m/分のロール速度では絶縁樹脂組成物が軟化し難く、銅箔の十分な密着力は得られない。また、不飽和二重結合を有するモノマー又はオリゴマーを使用しない場合、UV照射による半硬化状態が簡単には得られないため、使用できるエポキシ樹脂にかなりの制限を受け、また2種以上のエポキシ樹脂の組み合わせが不可欠となる。本発明の絶縁樹脂組成物は、このような現象を、前記したように少なくとも1種の軟化点110℃以下のエポキシ樹脂と不飽和二重結合を有するモノマー又はオリゴマーを組み合わせるにより解決したものである。

【0012】その結果、前記したような銅箔ラミネート方式による比較的簡単な積層工程により多層プリント配線板を製造することが可能となる。すなわち、本発明の銅箔ラミネート方式ビルドアップ用絶縁樹脂組成物を用いた多層プリント配線板の製造方法によれば、前記絶縁樹脂組成物の塗布工程は、内層板表面を一般的な方法で整面処理し、スクリーン印刷法又はカーテンコート法などの従来から行われている生産性の高い方法により行うことができる。また、絶縁樹脂組成物の塗膜を半硬化状態とする工程は、UV照射によって行われるので、従来の乾燥工程のように比較的長時間を要することはなく、短時間に作業性よく行うことができる。さらに、加熱・加圧ローラーにて銅箔を貼り合わせる工程は、一般に市販されているドライフィルム用の自動フィルム貼り合わせ装置と同等の設備で能率的に行うことができる。銅箔

(4)

特開平9-64545

5

ラミネート後、前記絶縁樹脂組成物の層を加熱硬化させることにより、絶縁樹脂層と銅箔が高い密着力で接合され、しかも絶縁樹脂層の膜厚が均一な多層積層板が得られる。

【0013】前記(A)軟化点110℃以下のエポキシ樹脂の具体例としては、油化シェルエポキシ社製のエビコート807、エビコート828、エビコート100

1、エビコート1004、大日本インキ化学工業社製のエビクロン840、エビクロン850、エビクロン1050、エビクロン2055、京都化成社製のエポトート

YD-011、YD-013、YD-127、YD-128、ダウケミカル社製のD、E、R、317、D、E、R、331、D、E、R、661、D、E、R、664、チバガイギー社製のアルラダイド6071、アル

ラダイド6084、アルラダイドGY250、アルラダイドGY260、住友化学工業社製のスミーエポキシE

SA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128、旭化成工業社製のA、E、R、330、A、E、R、331、A、E、R、661、A、E、R、664等(何れも商品名)のビスフェノールA型

エポキシ樹脂や、油化シェルエポキシ社製のエビコートYL903、大日本インキ化学工業社製のエビクロン152、エビクロン165、東都化成社製のエポトートYD

B-400、YDB-500、ダウケミカル社製のD、E、R、542、チバガイギー社製のアルラダイド8011、住友化学工業社製のスミーエポキシESB-400、ESB-700、旭化成工業社製のA、E、R、711、A、E、R、714等(何れも商品名)のブロム

化エポキシ樹脂や、油化シェルエポキシ社製のエビコート152、エビコート154、ダウケミカル社製のD、E、N、431、D、E、N、438、大日本インキ化学工業社製のエビクロンN-730、エビクロンN-770、エビクロンN-865、京都化成社製のエポトートYDCN-701、YDCN-704、チバガイギー社製のアルラダイドECN1235、アルラダイドECN1273、アルラダイドECN1299、アルラダイドFXPY307、日本化薬社製のEPPN-201、EOCN-1025、EOCN-104S、RE-306、住友化学工業社製のスミーエポキシESCN-195X、ESCN-220、旭化成工業社製のA、E、R、ECN-235、ECN-299等(何れも商品名)のノボラック型エポキシ樹脂や、大日本インキ化学工業社製のエビクロン830、京都化成社製のエポトートYDF-170、YDF-175、YDF-200

4、チバガイギー社製のアルラダイドXPY306等(何れも商品名)のビスフェノールF型エポキシ樹脂や、東都化成社製のエポトートST-3000(商品名)等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂や、油化シェルエポキシ社製のエビコート604、京都化成社製のエポトートYH-434、チバガイギー社製のアル

ラダイドMY720、住友化学工業社製のスミーエポキシELM-120等(何れも商品名)のグリシジルアミン型エポキシ樹脂や、チバガイギー社製のアルラダイドCY-350(商品名)等のヒダントイン型エポキシ樹脂や、ダイセル化学工業社製のセロキサイド2021、チバガイギー社製のアルラダイドCY175、CY179等(何れも商品名)の脂環式エポキシ樹脂や、油化シェルエポキシ社製のYL-933、ダウケミカル社製のT、E、N、等(何れも商品名)のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ社製のYX-4000、YL-6121(何れも商品名)等のビスフェノール型又はビスフェノール型エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業社製のEXA-1514(商品名)等のビスフェノールS型エポキシ樹脂や、油化シェルエポキシ社製のエビコート157S(商品名)等のビスAノボラック型エポキシ樹脂や、油化シェルエポキシ社製のエビコートYL-931、チバガイギー社製のアルラダイド163等(何れも商品名)のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂や、チバガイギー社製のアルラダイドPT810、日産化学社製のTEPIC等(何れも商品名)の複素環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

6

【0014】前記軟化点110℃以下のエポキシ樹脂(A)の配合量は、絶縁樹脂組成物中20重量%以上、好ましくは30~60重量%の割合が望ましい。軟化点110℃以下のエポキシ樹脂(A)の配合割合が20重量%未満の場合、銅箔に対する十分な密着性が得られ難くなるので好ましくない。

【0015】次に、前記(B)不飽和二重結合を有するモノマー又はオリゴマーの具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルフォリン、メトキシテトラエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、メラミンアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、グリセリンジグリシジルエーテルジアクリレート、グリセリントリグリシジルエーテルトリアクリレート、イソボルネオリルアクリレート、シクロペンタジエンモノ-あるいはジ-アクリレート、ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジベン

(5)

特開平9-64545

7

タエリスリトール、トリス-ヒドロキシエチルイソシアレート等の多価アルコール又はこれらのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物の多価アクリレート類、及び上記アクリレートに対応する各メタアクリレート類、多塩基酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとのモノ-、ジ-、トリ-又はそれ以上のポリエステルなどが挙げられる。

【0016】前記不飽和二重結合を有するモノマー又はオリゴマー(B)の配合量は、絶縁樹脂組成物中60重量%以下とすることが望ましく、より好ましくは20～40重量%である。不飽和二重結合を有するモノマー又はオリゴマー(B)の配合割合が60重量%を超えた場合、銅箔に対する充分な密着性が得られ難くなるので好ましくない。

【0017】本発明の絶縁樹脂組成物中に前記エポキシ樹脂(A)と共に必須成分として用いられるエポキシ樹脂硬化剤(C)としては、アミン類、酸無水物、アミノポリアミド樹脂、ポリスルフィド樹脂、三弗化ホウ素アミンコンプレックス、ノボラック樹脂、ジシアンジアミド、酸ヒドラジド、カルボキシル基含有化合物などを挙

げることができる。

【0018】上記エポキシ樹脂硬化剤(C)の具体例としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、イソホロンジアミン、メタキシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、アニリン-ホルマリン樹脂などのアミン類；無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物などの酸無水物；ダイマー酸とジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等との縮合物であるアミノポリアミド樹脂；メルカプタン基を末端に持つポリスルフィド樹脂；三弗化ホウ素とアニリン、ベンジルアミン、エチルアミンなどとの三弗化ホウ素アミンコンプレックス；フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシンなどとホルマリンの縮合反応により得られるノボラック樹脂；ジシアンジアミド、アジピン酸ヒドラジド、セバシン酸ヒドラジド、メラミン等の潜在性硬化剤などが挙げられる。その他、カルボキシル基含有化合物、例えばジョンソンポリマー社製のジョンクリル-68などの(メタ)アクリル酸共重合物等も用いることができる。

【0019】本発明の絶縁樹脂組成物に用いられるこれらエポキシ樹脂硬化剤の使用量は、アミン類、ポリアミド樹脂、ポリスルフィド樹脂、三弗化ホウ素アミンコンプレックス、ノボラック樹脂等の場合においては、エポキシ樹脂成分中のエポキシ基量に対して、これら硬化剤中の活性水素量が0.5～1.5当量、好ましくは0.

8

8～1.2当量、酸無水物の場合においてはエポキシ樹脂成分中のエポキシ基量に対して無水酸量が0.5～1.0当量、好ましくは0.7～0.9当量、また、潜在性硬化剤の場合においては活性水素量が0.2～1.2当量、好ましくは0.3～0.7当量となる割合が望ましい。

【0020】本発明の絶縁樹脂組成物においては、必要に応じて硬化促進剤を用いることができる。硬化促進剤の具体例としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジェチルベンジルアミン、4-(ジメチルアミノ)-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミンなどの第3級アミンや、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライドなどの4級アンモニウム塩、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、n-ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類またはこれらの有機酸塩類、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどのグアナミン類が挙げられる。これらの中で好ましい硬化促進剤はイミダゾール類である。

【0021】また、前記(D)光重合開始剤(もしくは増感剤)としては、例えば、アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-[4-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1]等のアセトフェノン類；ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p,p'-ジクロロベンゾフェノン、p,p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、p,p'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン類；ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類；ベンジルジメチルケタール等のケタール類；チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン類；2-エチルアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン等のアントラキノン類；ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド等の有機過酸化物；2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、リボフラビンテトラブチレ-

9

ト、２－メルカプトベンゾイミダゾール、２－メルカプトベンゾオキサゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物；２，４，６－トリス－ｓ－トリアジン、２，２，２－トリプロモエタノール、トリプロモメチルフェニルスルホン等の有機ハロゲン化合物；

２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。これらの化合物は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。また、かかる光重合開始剤（Ｄ）は安息香酸系又は第三級アミン系など公知慣用の光重合促進剤の１種あるいは２

種以上と組み合わせて用いることができる。
【００２２】上記のような光重合開始剤（Ｄ）の使用量の好適な範囲は、前記不飽和二重結合を有するモノマー又はオリゴマー（Ｂ）１００重量部に対して０．２～３０重量部、好ましくは２～２０重量部となる割合である。光重合開始剤の配合割合が０．２重量部未満の場合には光硬化性が悪くなり、一方、３０重量部より多い場合には樹脂組成物の保存安定性が悪くなるので好ましくない。

【００２３】本発明の絶縁樹脂組成物は、銅箔に対する密着性を上げ、また切断加工時等における耐衝撃性を向上させてクラック等の発生を防止するために、ゴム微粒子を含有することができる。使用するゴム微粒子は、硬化させた絶縁樹脂中に分散した状態とするために他の成分に溶解しないものであれば全て使用可能であるが、特に耐熱性を考慮した場合、アクリル系やブタジエン系等の架橋ゴム微粒子を用いることが好ましい。また、切断などの加工は常温で行われるため、常温において軟らかい、例えばガラス転移点が２０℃以下のゴム微粒子が好ましく、またゴム微粒子の網目鎖密度は０．０１～

１．４ミリモル／ｇが好適である。さらに、一般に約２０～１００μｍの膜厚の絶縁樹脂層中に均一に分散した状態とするためには、０．０１～１０μｍの粒径のゴム微粒子が好ましい。
【００２４】ゴム微粒子は、ゴム微粒子単独で組成物中に添加することもでき、またエポキシ樹脂溶剤中に分散させた形態、例えばゴム微粒子分散エポキシ樹脂ワニスや、あるいはさらに希釈剤（溶剤）に分散させた状態で用いることもできる。ゴム微粒子の具体例としては、日本合成ゴム社製のＸＥＲ－９１、武田薬品工業社製のスタフィロイドＡＣ－３３５５等、またゴム微粒子分散エポキシ樹脂ワニスとしては、京都化成社製のエポトートＹＲ－５２８、ＹＲ－５９１、ＹＲ－５７０、ＹＲ－５１６、レジナス化成社製のエポダイナＲＢ－２０００、ＲＢ－２０１０等が挙げられる。さらに、ゴム微粒子の成分としては、スチレン系ゴム、イソプレンゴム、エチレン系ゴム、プロピレン系ゴム、ウレタンゴム、ブチルゴム、シリコンゴム、ニトリル系ゴム、フッ素ゴム、ノルボルネンゴム、エーテル系ゴム等が挙げられる。

【００２５】また、本発明の絶縁樹脂組成物は、必要に

(6)

特開平９－６４５４５

10

応じて各種有機溶剤が含まれる。有機溶剤としては、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；セロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの酢酸エステル類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などを用いることができるが、毒性、インキ特性の点からグリコールエーテル類、エステル類、石油系溶剤を使用することが好ましい。

【００２６】さらに本発明の絶縁樹脂組成物には、必要に応じて硫酸バリウム、酸化珪素、タルク、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、珪酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、珪酸カルシウム、水酸化カルシウム、シリカ、クレー、ベントナイト、カオリン、ガラス微粉、炭素微粉、雲母、石棉、金属粉などの公知・慣用の充填剤、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタン、カーボンブラックなどの公知・慣用の着色用顔料、消泡剤、密着性付与剤又はレベリング剤などの各種添加剤等を添加してもよい。

【００２７】

【実施例】以下、実施例を示して本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。まず、本発明の多層プリント配線板の製造方法の各工程について図面を参照しながら説明する。図１乃至図９は本発明の方法による多層プリント配線板の製造工程を、４層板を例にとって示した図である。

【００２８】まず、内層板の導体パターンの形成は、図１に示すようにガラス布基材又はガラス布、ガラス不織布基材からなる絶縁基板１の両面に厚さ３５μｍ又は７０μｍの銅箔２を貼り合わせた両面銅張積層板の銅箔２の面を一般的なブラシ等により機械的な整面処理と酸洗い等による化学的整面処理を行う。つぎに、銅箔２の面にスクリーン印刷又は写真法によりエッチングレジストによる回路を形成させた後、その面をエッチングして導体パターン３を形成させ、図２に示すような両面プリント配線板を得る。

【００２９】この両面プリント配線板を内層板として、その両面に対して、ブラシ等による機械的な整面処理と酸洗い等による化学的整面処理を行った後、図３に示すように、導体パターン３を覆うように両面の全体に本発明の絶縁樹脂組成物４を塗布する。なお、本発明の製造方

(7)

特開平9-64545

11

法に使用する絶縁樹脂組成物4は、UV照射により半硬化状態となり、この状態のものを80～150℃の加熱・加圧ローラーにて圧着（後述）することにより軟化し、さらに140～160℃にて加熱すると十分に硬化する性質をもっている。

【0030】この絶縁樹脂組成物4の塗布方法は、スクリーン印刷法、カーテンコート法、スプレーコート法、ロールコート法などの従来から行われている生産性の高い方法により行うことができる。そしてこのような方法により、両面プリント配線板の両面に絶縁樹脂組成物4を塗布して、その表面に次の層を形成する銅箔5を貼り合わせた場合に、内層導体パターン3と外層の銅箔5との間隔が50μm以上（通常50～60μm）になるように絶縁樹脂組成物4の厚さを調整する。スクリーン印刷法の場合、この絶縁樹脂組成物4の厚さを調整するには塗布及び乾燥を繰り返すことにより可能であり、カーテンコート法の場合は、1回の塗布で50～60μmの厚さを得ることができる。

【0031】さて、前記工程にて両面に絶縁樹脂組成物4を塗布した後は、UV照射により絶縁樹脂組成物4を半硬化状態にする。次に、絶縁樹脂組成物4の表面に銅箔5を重ねて貼り合わせることに、図4に示すような4層板が得られる。この銅箔5の貼り合わせについては、図9に示すように、コンベヤーローラー15上を両面に向かって左側から、絶縁樹脂組成物4が塗布された図3に示す内層板（以下、基板11という）を加熱・加圧ローラー14に向かって搬送させる。一方、基板11の上方及び下方には、接着面の粗度（銅箔粗化面の凹凸量）が5～10μm、厚さが18～35μm、長さが100～200mmの銅箔5が中空芯に巻かれた銅箔ロール13が配設されており、基板11の進行に伴い基板11の始辺と終辺とをセンサーで感知し、中空芯に巻かれた銅箔5が補助ローラー16を介して上下一対の加熱・加圧ローラー14間に送り込まれつつ、必要長さに切断される。連続的に回転する加熱・加圧ローラー14は、その熱と圧力により基板11の両面に銅箔5を加熱・圧着して順次右方に送り出す。これにより、両面に銅箔5が貼り合わせられた図4に示すような多層積層板12が得られるようになっていく。

【0032】この場合の加熱・加圧ローラー14は直径80～90mmのローラーを使用し、例えば基板11の幅が60cmのとき、基板11にかかる加熱・加圧ローラー14の荷重は300～500kgfとし、単位長さ当たりでは5～8.3kgfの荷重を加える。また、ロール温度は80～150℃、ロール速度は0.5～3m/分であり、基板11の両面の絶縁樹脂組成物4が加熱・加圧ローラー14の熱で軟化し、軟化した絶縁樹脂組成物4が銅箔5の接着側粗化部凹凸に追従することにより密着力が向上する。この絶縁樹脂組成物4はさらに140～160℃にて30～60分間加熱して硬化させる

12

ことにより、図4に示す多層積層板12が完成する。

【0033】完成した多層積層板12は、図5乃至図8に示すように、通常の工法によりスルーホール6の穴あけ（図5）、パネル銅メッキ7（図6）、外層導体パターン8の形成（図7）、ソルダーレジスト膜9の形成（図8）のそれぞれの工程を経て多層プリント配線板を得る。以上の工程で製造された多層プリント配線板は、さらにその両面に対して前記と同様の工程を繰り返すことにより、5層以上の多層プリント配線板を容易に製造することができる。

【0034】以上、本発明の多層プリント配線板の製造方法の好適な実施態様について説明したが、本発明の方法は前記した製造工程に限定されるものではなく、本発明の目的を達成しうる限り種々の変更が可能である。例えば、前記した製造工程では予め接着面を粗化した銅箔5を用いており、このような銅箔を用いることが、ラミネート時に加熱・加圧ローラーによる加熱によって軟化した絶縁樹脂組成物が銅箔粗化面の凹凸に追従してより高い密着力が得られることから、好ましい態様といえるが、予め接着剤を塗布した銅箔を用いてもよいし、特に粗化した銅箔の接着面に予め接着剤を塗布した銅箔を用いることが好ましく、この場合、より高い密着力が得られる。この場合の接着剤としてはエポキシ樹脂系の接着剤を用いることが好ましい。特に、銅箔の粗化した接着面に塗布する接着剤として本発明の絶縁樹脂組成物を用いた場合、単に接着面を粗化した銅箔を用いた場合よりも高い密着力が得られる。

【0035】以下に本発明の効果を具体的に確認した実施例及び比較例を示す。なお、以下において「部」とあるのは特にことわりのない限り「重量部」を意味する。

実施例1

フェノールノボラック型エポキシ樹脂（商品名D.E.N. 438；ダウケミカル社製）の2-ヒドロキシエチルメタクリレート（商品名ライトエステルHO；共栄社化学社製）溶解品（固形分80％）50部、トリメチロールプロパントリアクリレート（商品名TMPTA；ダイセル・ユーシービー社製）20部、ジシアンジアミド3.5部、2-エチルアントラキノン1部、硫酸バリウム（商品名BARIFINE BF-10；興化学工業社製）2.5部、フタロシアニングリーン0.5部を配合して予備混合後、3本ロールミルで練内分散を行い絶縁樹脂組成物を得た。この絶縁樹脂組成物を用い、前述の製造方法により多層プリント配線板を製造した。

【0036】実施例2

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名エポコート828；袖化シェルエポキシ社製）30部、ビスシレンール型エポキシ樹脂（商品名YX-4000；袖化シェルエポキシ社製）20部、ペンタエリスリトールトリアクリレート（商品名PE-3A；共栄社化学社製）2.5部、ジシアンジアミド3部、ベンゾフェノン1.5部、

(8)

特開平9-64545

13

硫酸バリウム（商品名BARIFINE BF-10）20部、フタロシアニングリーン0.5部を配合し、実施例1と同様の方法により絶縁樹脂組成物を得た。この絶縁樹脂組成物を用い、前述の製造方法により多層プリント配線板を製造した。

【0037】実施例3

アクリルゴム微粒子分散ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名エポトートYR-528（ゴム成分20%）；京都化成社製）50部、ペンタエリスリトリリアクリレート（商品名PE-3A）25部、ジシアニジアミド3部、ベンゾイン1.5部、硫酸バリウム（商品名BARIFINE BF-10）20部、フタロシアニングリーン0.5部を配合し、実施例1と同様の方法により絶縁樹脂組成物を得た。この絶縁樹脂組成物を用い、前述の製造方法により多層プリント配線板を製造した。

【0038】実施例4

前記実施例1に従って製造した絶縁樹脂組成物を、図2に示すような両面プリント配線板の両面に塗布し、UV照射して図3に示すような基板11を作製した。次いで、銅箔のラミネートに際して、予め接着面を粗化した銅箔に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名エポトートYD-011；京都化成社製）のカルビトールアセテート溶解品（固形分80%）46部、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名エビコート828；油化シェルエポキシ社製）36部、4,4'-ジシアミノジフェニルメタン（商品名アクメックスH-84BM；日本合成化学工業社製）14部、カルビトールアセテート4部を配合・混合後、3本ロールミルで練肉分散を行った接着剤を塗布し、仮乾燥した銅箔を、前記のようにし

て得られた基板の両面に前述のように加熱・加圧ローラ

14

*一によって加熱・圧着を行った後、前述の製造工程と同様な工程で多層プリント配線板を製造した。

【0039】比較例1

フェノールノボラック型エポキシ樹脂（商品名D.E.N. 431；ダウケミカル社製）30部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名エビコート828）30部、ジシアニジアミド3.5部、硫酸バリウム（商品名BARIFINE BF-10）28部、フタロシアニングリーン0.5部、カルビトールアセテート8部を配合し、実施例1と同様の方法により絶縁樹脂組成物を得た。この絶縁樹脂組成物を用い、前述の製造方法のUV照射の代わりに80℃で30分の仮乾燥を行う以外は同様に多層プリント配線板を製造した。

【0040】比較例2

ビスフェノールA-エポキシアクリレート（商品名ビスコート540；大阪有機化学工業社製）の2-ヒドロキシエチルメタクリレート（商品名ライトエステルHO）溶解品（固形分70%）75部、2-エチルアントラキノン3.5部、硫酸バリウム（商品名BARIFINE BF-10）21部、フタロシアニングリーン0.5部を配合し、実施例1と同様の方法により絶縁樹脂組成物を得た。この絶縁樹脂組成物を用い、前述の製造方法により多層プリント配線板を製造した。

【0041】前記各実施例及び比較例で得られた多層プリント配線板の絶縁樹脂層と第1層の導体パターンとの密着強度（ピール強度）をJIS C-6481に準じて測定し、また横切断面を測定して絶縁樹脂層の膜厚の均一性の良・不良を確認した（均一な膜厚のものを○、膜厚にバラツキがあるものを×として表示）。その結果を表1に示す。

【表1】

絶縁樹脂組成物	組成比率（%）			使用銅箔	ピール強度 (kg/cm ²)	膜厚 均一性
	エポキシ樹脂	ゴム微粒子	UVモノマー又はオリゴマー			
実施例1	40	—	30	粗化銅箔	1.3	○
" 2	50	—	25	粗化銅箔	1.8	○
" 3	40	10	25	粗化銅箔	1.8	○
" 4	40	—	30	接着銅箔 粗化銅箔	2.0	○
比較例1	60	—	—	粗化銅箔	1.4	×
" 2	—	—	75	粗化銅箔	密着せず	○

【0042】表1に示す結果から明らかなように、本発明の絶縁樹脂組成物を用いて製造した多層プリント配線板は、充分な密着強度を示すと共に、絶縁樹脂層も均一な膜厚を有していた。これに対して、比較例1のようにエポキシ樹脂のみを配合した絶縁樹脂組成物を用いた場

合や、比較例2のように不飽和二重結合を有するモノマーおよびオリゴマーのみを配合した絶縁樹脂組成物を用いた場合、絶縁樹脂層に銅箔が接着せず多層プリント配線板が得られなかった。

【0043】

(9)

特開平9-64545

15

【発明の効果】以上のように、本発明の絶縁樹脂組成物は、UV照射によって半硬化状態にできると共に、加熱・加圧によって軟化し、ラミネートされる銅箔に対して十分な密着性を示すので、銅箔ラミネート方式の多層プリント配線板の製造方法に有利に適用でき、高い層間密着強度を有すると共に均一な膜厚の絶縁樹脂層を有する多層プリント配線板を製造することができる。また、本発明の多層プリント配線板の製造方法によれば、積層工程において絶縁樹脂層を従来の簡単な方法で塗布すると共に、加熱・加圧ローラーにて銅箔を連続的に積層するので、自動化に適した設備構成が容易であり、積層工程の時間を短縮できると共に製品の品質を向上させ、さらに設備費を低減することができる。これにより製造コストを低減させ、安価な多層プリント配線板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の多層プリント配線板の製造方法による製造工程を示す概略図であり、片面銅張積層板を示す。

【図2】本発明の多層プリント配線板の製造方法による製造工程を示す概略図であり、導体パターンを形成した片面プリント配線板を示す。

【図3】本発明の多層プリント配線板の製造方法による製造工程を示す概略図であり、片面プリント配線板に絶縁樹脂組成物を塗布した状態を示す。

【図4】本発明の多層プリント配線板の製造方法による製造工程を示す概略図であり、絶縁樹脂組成物を塗布した片面プリント配線板に銅箔を貼り合わせた状態を示す。

【図5】本発明の多層プリント配線板の製造方法による製造工程を示す概略図であり、銅箔を貼り合わせた多層積層板にスルーホールを穴あけした状態を示す。

【図6】本発明の多層プリント配線板の製造方法による*

16

*製造工程を示す概略図であり、スルーホールを穴あけした多層積層板にパネル銅メッキを施した状態を示す。

【図7】本発明の多層プリント配線板の製造方法による製造工程を示す概略図であり、多層積層板に外層導体パターンを形成した状態を示す。

【図8】本発明の多層プリント配線板の製造方法による製造工程を示す概略図であり、ソルダーレジスト膜を形成した多層プリント配線板を示す。

【図9】内層板の両面に銅箔を連続的に貼り合わせる方法を示す概略構成図である。

【図10】従来のマスマニケーション法による積層法において内層板が1枚の多層積層板の層構成例を示す概略図である。

【図11】従来のピンラミネーション法による積層法において内層板が2枚の多層積層板の層構成例を示す概略図である。

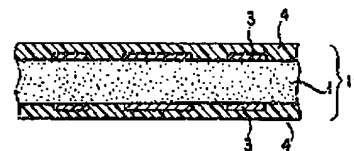
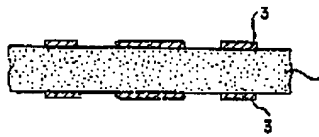
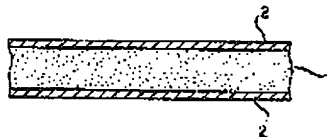
【符号の説明】

- 1 絶縁基板
- 2, 5 銅箔
- 3 内層導体パターン
- 4 絶縁樹脂組成物
- 6 スルーホール
- 7 パネル銅メッキ
- 8 外層導体パターン
- 9 ソルダーレジスト膜
- 11 絶縁樹脂組成物が塗布された基板
- 12 銅箔が貼り合わせられた多層積層板
- 13 銅箔が中空芯に巻かれた銅箔ロール
- 14 加熱・加圧ローラー
- 15 コンベヤーローラー
- 16 補助ローラー

【図1】

【図2】

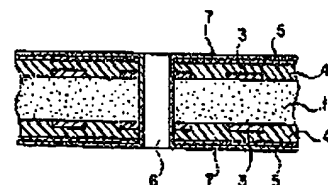
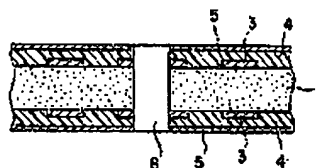
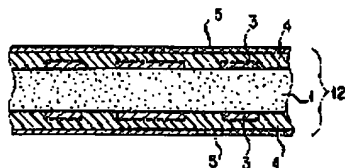
【図3】



【図4】

【図5】

【図6】



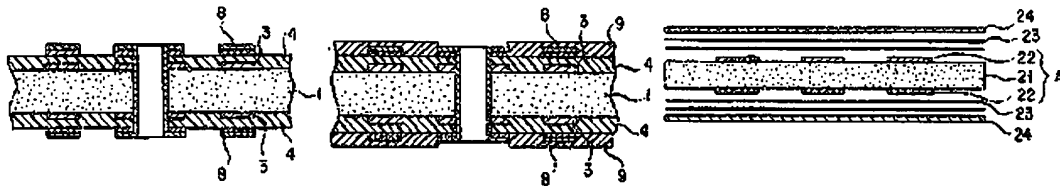
(10)

特開平9-64545

【図7】

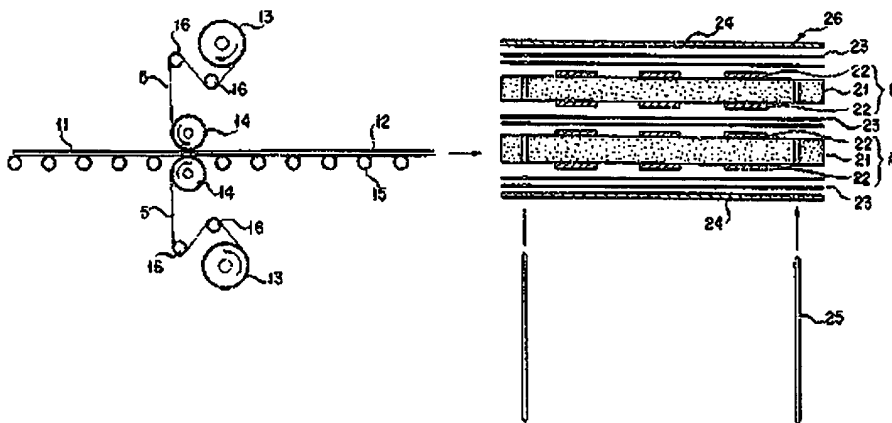
【図8】

【図10】



【図9】

【図11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[°]
// B32B 15/08

識別記号 庁内整理番号

F I
B32B 15/08

技術表示箇所

J

特開平9-64545

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成11年(1999)11月30日

【公開番号】特開平9-64545

【公開日】平成9年(1997)3月7日

【年追号数】公開特許公報9-646

【出願番号】特願平7-240495

【国際特許分類第6版】

H05K 3/46

C08G 59/40 NKE

H05K 1/03 610

// B32B 15/08

【F I】

H05K 3/46 T

B

C08G 59/40 NKE

H05K 1/03 610 L

610 J

B32B 15/08 J

【手続補正言】

【提出日】平成11年3月31日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】また、前記(D)光重合開始剤(もしくは増感剤)としては、例えば、アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-メルフォリノ-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-メルフォリノフェニル)-プロパン-1等のアセトフェノン類；ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p,p'-ジクロロベンゾフェノン、p,p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、p,p'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4-ベンジル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン類；ベンジル、ベンズイン、ベンズインメチルエーテル、ベンズ

インエチルエーテル、ベンズインイソプロピルエーテル、ベンズインイソブチルエーテル等のベンズインエーテル類；ベンジルジメチルケタール等のケタール類；チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン類；2-エチルアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン等のアントラキノン類；ベンズイルパーオキシド、クメンパーオキシド等の有機過酸化物；2,4,5-トリアリールイミダゾール二置体；リボフラビンテトラブチレート；2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物；2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,2,2-トリブromoエタノール、トリブromoメチルフェニルスルホン等の有機ハロゲン化合物；2,4,6-トリメチルベンズイルジフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。これらの化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。また、かかる光重合開始剤(D)は安息香酸系又は第三級アミン系など公知慣用の光重合促進剤の1種あるいは2種以上と組み合わせる用いることができる。